

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114899
(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.CI. C08G 77/445

(21)Application number : 11-295573 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 18.10.1999 (72)Inventor : TANIGUCHI AKIO
OUCHI KATSUYA

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition having low viscosity before curing, excellent moldability, a high Tg after curing and strong practicability.

SOLUTION: This curable composition comprises (A) an oligoester-based compound containing three or more carbon-carbon double bonds having reactivity to an SiH group in one molecule, (B) an SiH group-containing compound, (C) a hydrosilylation catalyst. This foamable resin composition comprises the component A, the component B, the component C and (D) an OH group-containing compound and/or a blowing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114899

(P2001-114899A)

(43)公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 77/445

識別記号

F I

C 0 8 G 77/445

テ-マコ-ト⁸(参考)

4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平11-295573

(22)出願日 平成11年10月18日 (1999.10.18)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 谷口 明男

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青荘

(72)発明者 大内 克哉

兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-521

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

F ターム(参考) 4J035 BA02 CA02U CA021 EB03

FB03 FB05 GA03 GB03 GB05

GB08 LB20

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化前の粘度が低く成形性が良い上に、硬化後のT_gが高く強度も強い実用性の高い硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエステル系化合物、(B) SiH基を有する化合物、及び、(C) ヒドロシリル化触媒、を含有してなる硬化性組成物。更に、(D) OH基含有化合物及び/又は発泡剤を含有してなる発泡性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエスチル系化合物、(B) SiH基を有する化合物、及び、(C) ヒドロシリル化触媒、を含有してなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (A) 成分は、23℃での粘度が20Pa・s以下を示すオリゴエスチル系化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (A) 成分は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するオリゴエスチル系化合物である請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (B) 成分は、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物より導入される骨格を分子中に有し、かつ1分子中に1個より多い数のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (A) SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエスチル系化合物、(B) SiH基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、並びに、(D) OH基含有化合物及び/又は発泡剤を含有してなることを特徴とする発泡性樹脂組成物。

【請求項6】 (A) 成分は、23℃での粘度が20Pa・s以下を示すオリゴエスチル系化合物である請求項5に記載の発泡性樹脂組成物。

【請求項7】 (A) 成分は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するオリゴエスチル系化合物である請求項5又は6に記載の発泡性樹脂組成物。

【請求項8】 (B) 成分は、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物より導入される骨格を分子中に有し、かつ1分子中に1個より多い数のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンである請求項5乃至7のいずれか1項に記載の発泡性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項5乃至8のいずれか1項に記載の発泡性樹脂組成物を反応させて得られる発泡体。

【請求項10】 請求項5乃至8のいずれか1項に記載の発泡性樹脂組成物を反応させ、発泡、硬化させることを特徴とする、発泡体の製造方法。

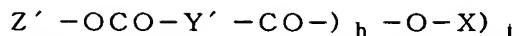
【請求項11】 (A) 成分は、以下の構造式

$$X-OCO-Y'-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-X,$$

$$Y-(-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-X)_n,$$

$$Z-(-OCO-Y'-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-X)_m, \text{ 又は,}$$

$$(X-OCO-Y'-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-)_s-Q-(-CO-(-O-$$



(式中、Xは炭素数1~15の1価の有機基を表し、それぞれの繰り返し単位の中では同一であっても異なっていてもよい。Yは共有結合あるいは炭素数0~15の2~4価の有機基を表す。Zは炭素数1~15の2~6価の有機基を表す。Y'は共有結合あるいは炭素数0~15の2価の有機基を表し、それぞれの繰り返し単位の中では同一であっても異なっていてもよい。Z'は炭素数1~15の2価の有機基を表し、それぞれの繰り返し単位の中では同一であっても異なっていてもよい。a、bはそれぞれ独立に1~5の数を表し、a又はbが複数存在する場合は同一であっても異なっていてもよい。nは2~4の数を表し、mは2~6の数を表し、sおよびtはそれぞれ独立に1~3の数であり $2 \leq s+t \leq 4$ を満足する数を表す。)のいずれかで表されるオリゴエスチル系化合物である請求項1、2、3又は4に記載の硬化性組成物。

【請求項12】 各構造式においてXは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基である請求項1、2、3、4又は11に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関し、特に、硬化前の粘度が低く成形性が良い上に、硬化後のガラス転移点(以降Tgと称する。)が高く強度も強い、実用性の高い硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、硬化性樹脂組成物として、アルケニル基含有有機基を分子中に有するポリエスチル樹脂、SiH基を有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン、及び白金触媒からなる硬化性樹脂組成物が知られている(例えば特開平3-277645号公報)。しかし、このようなポリエスチル樹脂では一般に硬化前の粘度が高く、硬化性樹脂組成物の成型が困難である。また、硬化前の樹脂粘度が低いポリエスチルでは成型性は良いが、得られる硬化物の強度が低く実用的とは言えない問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、硬化前の粘度が低く硬化性組成物の成型が容易である上に、硬化後のTgが高く強度も強い実用性の高い硬化性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、1分子中に3個以上の炭素-炭素二重結合を有するオリゴエスチル系化合物を使用することによって、硬化前の粘度が低い上に、硬化後のTgが高く強度も強い硬化性組成物が得られることを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち本発明は、(A) SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエステル系化合物、(B) SiH基を有する化合物、及び、(C) ヒドロシリル化触媒、を含有してなる硬化性組成物である。また本発明は、(A) SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエステル系化合物、(B) SiH基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、並びに、(D) OH基含有化合物及び/又は発泡剤を含有してなる発泡性樹脂組成物である。更に本発明は、上記発泡性樹脂組成物を反応させて得られる発泡体でもあり、また、上記発泡性樹脂組成物を反応させ、発泡、硬化させることからなる、発泡体の製造方法でもある。以下に本発明を詳述する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における(A)成分について説明する。(A)成分は、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエステル系化合物であるが、この場合のオリゴエステル系化合物とは、分子内にエステル結合を3個以上有している化合物である。

【0007】SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合とは、加熱条件下あるいはヒドロシリル化触媒存在下にSiH基とのヒドロシリル化反応によって付加反応物を生成する炭素-炭素二重結合である。具体的には例えばビニル基、アリル基、メタリル基、プロペニル基、アクリル基、メタクリル基等に含まれる炭素-炭素二重結合が挙げられ、ベンゼン環等の芳香族環を構成する炭素-炭素二重結合は該当しない。

【0008】オリゴエステル化合物(A)は、具体的には次式(イ)～(ハ)

(イ) X-OH

(Xは炭素数1～15の1価の有機基を表す。)

(ロ) Y-(-COOH)_n

(Yは共有結合あるいは炭素数0～15のn価の有機基を表し、nは2～4の数を表す。)

(ハ) Z-(-OH)_m

(Zは炭素数1～15のm価の有機基を表し、mは2～6の数を表す。)で表される成分を縮合反応させて得られるオリゴエステルと同じ構造を有する化合物であるか、あるいは、上記成分(イ)～(ハ)にさらに次式

(二)

(二) (HO-)_s-Q-(-COOH)_t

(Qは炭素数1～15の(s+t)価の有機基を表し、sおよびtはそれぞれ独立に1～3の数であり2≤s+t≤4を満足する数を表す。)で表される成分を加えて

縮合反応させて得られるオリゴエステルと同じ構造を有する化合物である。

【0009】以上のような化合物としては例えば、以下の構造が例示される。

X-OCO-Y'-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-X、

Y-(-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-X)_n、

Z-(-OCO-Y'-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-X)_m、

(X-OCO-Y'-CO-(-O-Z'-OCO-Y'-CO-)_a-O-)_s-Q-(-CO-(-O-

Z'-OCO-Y'-CO-)_b-O-X)_t

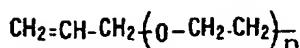
式中、X、Y、Z、Qは上記(イ)～(二)のX、Y、Z、Qと同じであり、それぞれの繰り返し単位の中では同一であっても異なっていてもよく、Y'は共有結合あるいは炭素数0～15の2価の有機基を表し、それぞれの繰り返し単位の中では同一であっても異なっていてもよく、Z'は炭素数1～15の2価の有機基を表し、それぞれの繰り返し単位の中では同一であっても異なっていてもよい。a、bはそれぞれ独立に1～5の数を表し、a又はbが複数存在する場合は同一であっても異なっていてもよい。nは2～4の数を表し、mは2～6の数を表し、s、tは上記(二)のs、tと同じである。

【0010】上記成分(イ)のXは、炭素数1～15の1価の有機基であるが、その構造は線状でも枝分かれ状でもよい。得られる硬化物の強度が高いという点から、構成元素としてC、H、O、N、S、ハロゲンのうちのいずれか1種以上ののみを含む構造が好ましい。Xとしては複数の構造のものを組み合わせて使用してもよい。

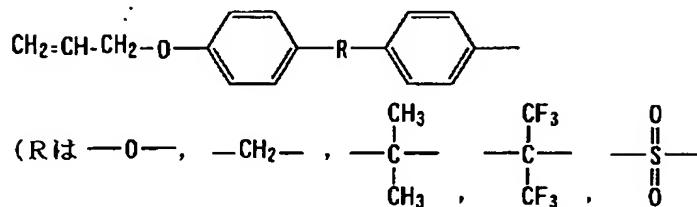
【0011】Xの具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの鎖状あるいは環状の飽和炭化水素基；フェニル基、アルキルフェニル基、ハロゲン化フェニル基、ナフチル基などの芳香族基；ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2、2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2、2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0012】

【化1】



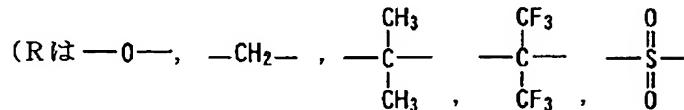
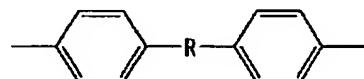
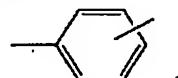
(nは5≥n≥2を満足する数を表す。) ,



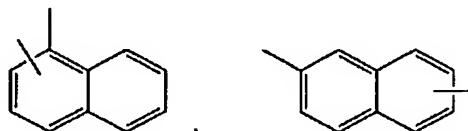
から選ばれる2価の基を表す。)

【0013】などのSiH基と反応性を有する炭素—炭素二重結合を有する基が挙げられる。これらのうちXとしては、Tgが高く強度も強い硬化物が得られやすいという点において、SiH基と反応性を有する炭素—炭素二重結合を有する基が好ましく、さらに2、2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2、2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基が好ましい。

【0014】上記成分(口)のYは、共有結合あるいは炭素数0~15の2~4価の基であるが、その構造は線状でも枝分かれ状でもよい。得られる硬化物の強度が高いという点から、構成元素としてC、H、O、N、S、ハロゲンのうちのいずれか1種以上のものを含む構造が好ましい。Yとしては複数の構造のものを組み合わせて使用してもよい。Yの具体的な例としては、共有結合、



から選ばれる2価の基を表す。)

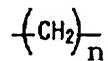


【0017】などの2価の基、

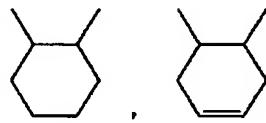
【0018】

【0015】

【化2】



(nは1~6の数を表す。) ,

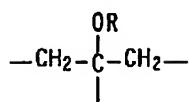
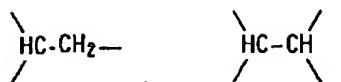


【0016】

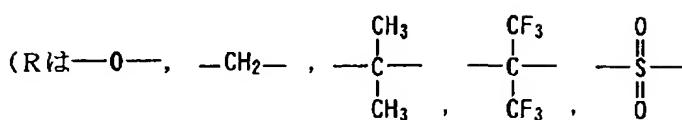
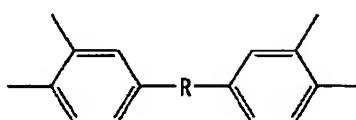
【化3】

1

【化4】

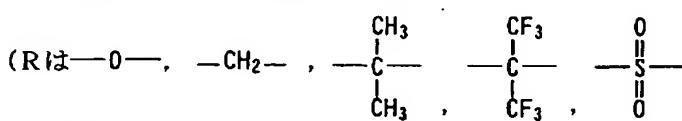
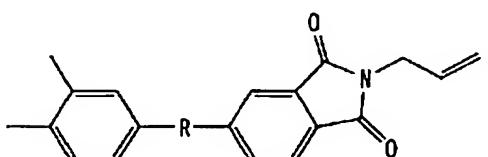
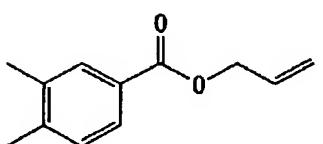
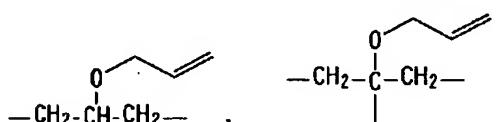


(Rは水素原子、あるいは炭素数1～6の1価の有機基を表す。)



から選ばれる2価の基を表す。)

【0019】などの2価より多い価数を有する基が挙げられる。さらに、

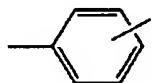


から選ばれる2価の基を表す。)

【0021】などのS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基が挙げられる。これらのうちYとしては、容易に入手でき工業的利用価値が高いという点から、

【0022】

【化6】



【0023】が好ましい。また、Yとしては複数の構造のものを組み合わせて使用できるが、Tgが高く強度も強い硬化物が得られやすいという点からは、組み合わせの中に、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基を含むことが好ましい。

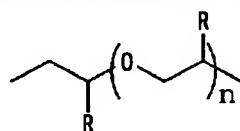
【0024】また、同じ観点から組み合わせの中に2価

より多い価数を有する基を含有することが好ましい。しかし、2価より多い価数を有する基の含有率が高くなるとオリゴエステル化合物がゲル化して液状とならず、工業的利用価値が低下するため、2価より多い価数を有する基の含有率はオリゴエステル化合物がゲル化しない範囲に設定するべきである。

【0025】上記成分(ハ)のZは、炭素数1~15の2~6価の有機基であるが、その構造は線状でも枝分かれ状でもよい。得られる硬化物の強度が高いという点から、構成元素としてC、H、O、N、S、ハロゲンのうちのいずれか1種以上のものを含む構造が好ましい。Zとしては複数の構造のものを組み合わせて使用してもよい。Zの具体的な例としては、

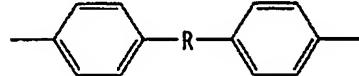
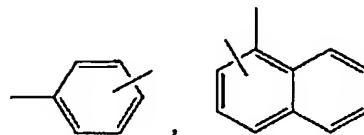
【0026】

【化7】



(RはHまたはCH₃を表し、繰り返し単位の中でそれぞれのRは同一でも異なっていてもよく、nは6≥n≥0を満足する数を表す。)

—CH₂·CH₂·CH₂— ,



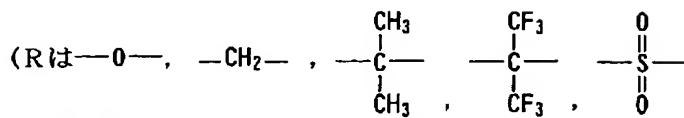
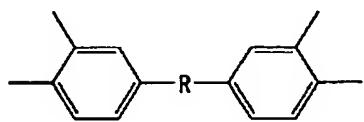
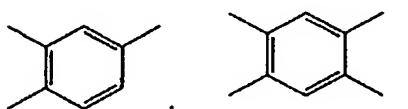
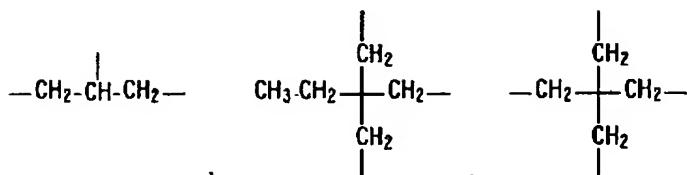
(Rは—O—, —CH₂—, —C(CH₃)₂—, —C(CF₃)₂—, —S=O—

から選ばれる2価の基を表す。)

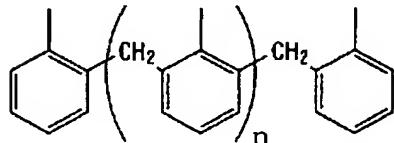
【0027】などの2価の基、

【0028】

【化8】



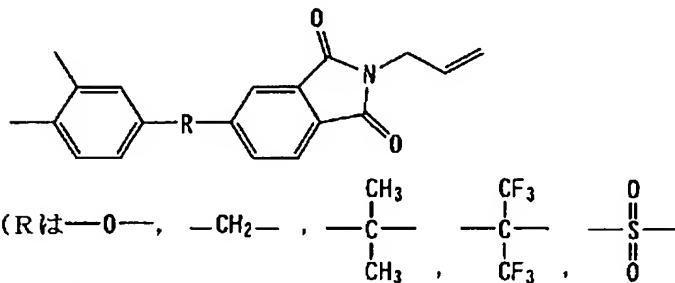
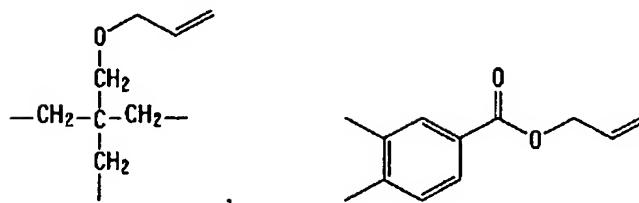
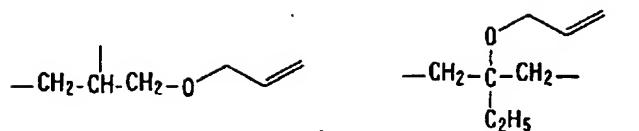
から選ばれる 2 倍の基を表す。)



(n は 0 ~ 4 の数を表す。)

【0029】などの 2 倍より多い価数を有する基が挙げられる。さらに、

【0030】
【化9】

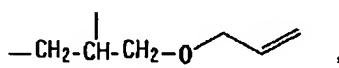


から選ばれる2価の基を表す。)

【0031】などのSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基が挙げられる。これらのうち、Zとしては容易に入手でき工業的利用価値が高いという点から、

【0032】

【化10】



【0033】が好ましい。また、Zとしては複数の構造のものを組み合わせて使用できるが、Tgが高く強度も強い硬化物が得られやすいという点からは、組み合わせの中に、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基を含むことが好ましい。

【0034】また、同じ観点から組み合わせの中に2価より多い価数を有する基を含有することが好ましい。しかし、2価より多い価数を有する基の含有率が高くなる

とオリゴエステル化合物がゲル化して液状とならず、工業的利用価値が低下するため、2価より多い価数を有する基の含有率はオリゴエステル化合物がゲル化しない範囲に設定するべきである。

【0035】上記成分(二)のQは、炭素数1~15の2~4価の有機基であるが、その構造は線状でも枝分かれ状でもよい。得られる硬化物の強度が高いという点から、構成元素としてC、H、O、N、S、ハロゲンのうちのいずれか1種以上のものを含む構造が好ましい。Qとしては複数の構造のものを組み合わせて使用してもよい。上記成分(二)の具体的な例としては、

【0036】

【化11】



【0037】などが挙げられる。さらに、

【0038】

【化12】



などのSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基が挙げられる。これらのうち、上記成分(二)

としては容易に入手でき工業的利用価値が高いという点から、

【0039】

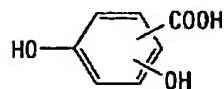
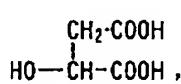
【化13】



【0040】が好ましい。また、Qとしては複数の構造のものを組み合わせて使用できるが、Tgが高く強度も強い硬化物が得られやすいという点からは、組み合わせの中に、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基を含むことが好ましい。また、同じ観点から組み合わせの中に

【0041】

【化14】



【0042】などの2価より多い価数を有する基を含有することが好ましい。しかし、2価より多い価数を有する基の含有率が高くなるとオリゴエステル化合物がゲル化して液状とならず、工業的利用価値が低下するため、2価より多い価数を有する基の含有率はオリゴエステル化合物がゲル化しない範囲に設定するべきである。

【0043】(A)成分としては、以上のような成分(イ)～(ハ)（場合によってはさらに成分(二)）を縮合反応させて得られるオリゴエステルと同じ構造を有する化合物であって、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有する化合物を用いることができる。Tgが高く強度も強い硬化物が得られやすいという点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に4個以上有する化合物が好ましく、6個以上有する化合物がより好ましい。

【0044】(A)成分であるオリゴエステル系化合物の粘度としては、硬化前の粘度が低く硬化性組成物の成型が容易であるという点から、23℃での粘度が50Pa・s以下のものが好適に使用できるが、さらに20Pa・s以下であることが特に好ましい。

【0045】(A)成分であるオリゴエステル系化合物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の含有量としては、得られる硬化物のTgがより高く強度がより強いために、(A)成分1gあたり0.001mol以上であることが好ましいが、さらに、1gあたり0.005mol以上であることが好ましく、0.008mol以上であることが特に好ましい。

【0046】(A)成分の製造方法は、上記のように成分(イ)～(ハ)（場合によってはさらに成分(二)）を縮合反応させる方法でも行うことができるが、他の方法によても可能である。例えば、上記成分(イ)～(二)の誘導体を縮合反応あるいはエステル交換反応さ

せて製造することもできる。さらに、成分(イ)～(二)および成分(イ)～(二)の誘導体を組み合わせて縮合反応あるいはエステル交換反応させて製造することもできる。

【0047】その場合の成分(イ)の誘導体としては、X-OR

(Xは前記成分(イ)のXと同じであり、Rは同一又は異なる炭素数1～7の有機基を表す。)が挙げられ、成分(ロ)の誘導体としては、

Y-(-COOR)_n

(Y、nは前記成分(ロ)のY、nと同じであり、Rは同一又は異なる炭素数1～7の有機基を表す。)が挙げられ、成分(ハ)の誘導体としては、

Z-(-OR)_m

(Z、mは前記成分(ハ)のZ、mと同じであり、Rは同一又は異なる炭素数1～7の有機基を表す。)が挙げられ、成分(二)の誘導体としては、

(RO-)_s-Q-(-COOR)_t

(Q、s、tは前記成分(二)のQ、s、tと同じであり、Rは同一又は異なる炭素数1～7の有機基を表す。)が挙げられる。

【0048】上記成分(イ)～(二)の誘導体のRはそれぞれ独立に炭素数1～7の有機基を表すが、例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、アセチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。これらの内、反応性の面からメチル基、フェニル基、あるいはアセチル基が好ましい。

【0049】(A)成分の具体的な製造方法としては、上記(イ)～(二)あるいはその誘導体を、例えば100～300℃の加熱条件下で縮合反応あるいはエステル交換反応させることによって製造する方法が挙げられる。この際、生成する水、アルコール、カルボン酸、エステルなどを効率よく留去することにより反応を効率良く進めることができる。具体的には、減圧下に反応を実施する方法、常圧あるいは減圧下に窒素などのガスを反応器から系外へ流しながら反応を実施する方法、攪拌を激しく行うことなどにより反応器中の気液面積を大きくする方法、留去ラインを加熱する方法などが挙げられる。

【0050】その場合、触媒としてエステル交換触媒を使用することもできる。エステル交換触媒としてはポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、不飽和ポリエステルなどのポリエステルを製造する場合に通常用いられるものが使用できる。これらの触媒としては例えば、オクチル酸錫などの錫系触媒、酢酸亜鉛などの亜鉛系触媒、チタンテトラブトキシドなどのチタン系触媒、アルミニウムトリイソプロポキシドなどのアルミニウム系触媒などが挙げられる。これらの触媒使用量は適宜定めればよいが、例えば総仕込み量に対して0.01部～1部の量が用いられる。また、これらの触

媒は、本発明の組成物の硬化時におけるヒドロシリル化反応を阻害するなどの問題がない限り、特に、除去する必要はない。

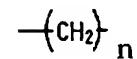
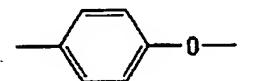
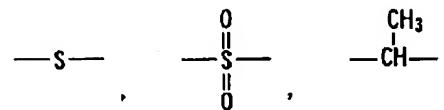
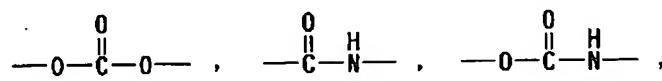
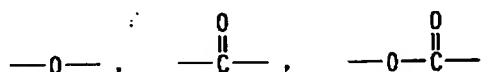
【0051】次に、(B)成分であるS i H基を有する化合物について説明する。この化合物は1分子中に平均してS i H基を1個以上有する化合物である。本発明に使用できるS i H基を有する化合物(B)については特に制限がなく、国際公開WO 96/15194に記載される化合物などが使用できる。これらのうち、入手性の面からは、1分子中に1個より多い数のS i H基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンが好ましい。また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物(以降(b)と称する)より導入される骨格を分子中に有し、かつ1分子中に1個より多い数のS i H基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンがより好ましい。(B)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0052】次に、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物(b)について説明する。化合物(b)の炭素-炭素二重結合は、S i H基と反応性を有するものであれば特に制限されないが、原料の入手性と合成の容易さの面から、ビニル基、アリル基、メタリル基、アリルオキシ基、アクリル基、メタクリル基が好ましい。当該炭素-炭素二重結合は、分子内のどこに存在してもよいが、反応性の点から、側鎖または末端に存在するのが好ましい。

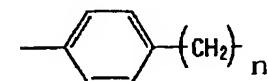
【0053】これらの炭素-炭素二重結合は2価以上の置換基を介して化合物(b)の骨格部分に結合していればよく、この2価以上の置換基は、構成元素としてC、H、O、N、S、ハロゲンのうちのいずれか1種以上のみを含む炭素数0~10の置換基であれば特に限定されない。これらの2価以上の置換基の例としては、

【0054】

【化15】



(nは1~10の数を表す。)



(nは1~4の数を表す。)

【0055】が挙げられる。これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成してもよい。化合物(b)の骨格構造は、有機化合物であれば特に制限なく使用することがで

き、単量体骨格としては、フェノール系化合物、ビスフェノールAなどのビスフェノール系化合物、フタル酸などのエステル系化合物、ベンゼンなどの芳香族炭化水素系化合物、脂肪族炭化水素系化合物、エーテル系化合

物、エポキシ樹脂モノマー、イソシアナートまたはこれらの混合物が挙げられる。重合体では、ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシドなどのポリエーテル系重合体、無水フタル酸-エチレングリコール重合体あるいは無水フタル酸-ジエチレングリコール重合体、ポリカプロラクトンなどのポリエステル系重合体、ポリイソブチレンなどの飽和あるいは不飽和炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアクリル酸エステル系重合体、ポリアミド系重合体、ジアリルフタレート系重合体、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)重合体、ポリウレタン系重合体、ポリウレア系重合体、メラミン系重合体重合体、エポキシ樹脂系重合体などの骨格が挙げられる。これらの内、入手性の面からより好ましくはフェノール系化合物、ビスフェノール系化合物、エステル系化合物、芳香族あるいは脂肪族炭化水素系化合物、ポリエーテル重合体、ポリエステル重合体が挙げられる。

【0056】有機化合物(b)は、100℃以下の温度において流動性があることが好ましい。その構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に限定されないが、100～100000程度の任意のものが好適に使用でき、100～20000のものが特に好ましい。

【0057】有機化合物(b)の具体例としては、ノボラックフェノールのアリルエーテルおよびビスフェノールAジアリルエーテル、2、2'-ジアリルビスフェノールA、ジアリルフタレート、フタル酸のビス(2-アリルオキシエチル)エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、アリル末端ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシドが挙げられる。有機化合物(b)は、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0058】(B)成分に(b)成分の骨格を導入する方法としては特に限定されないが、例えば(b)成分とSiH基を有するポリオルガノシロキサン(以降SiHシロキサンと呼ぶこともある)とのヒドロシリル化反応による方法が挙げられる。ヒドロシリル化反応は(b)成分とSiHシロキサンとをヒドロシリル化触媒の存在下に混合することによって実施できる。その際用いられるヒドロシリル化触媒及び助触媒の具体例とそれらの好ましい添加量は(C)成分の説明と同じである。

【0059】このヒドロシリル化反応においては溶剤の使用は特に必要とされないが、始発原料等が固体あるいは高粘度のものであって攪拌等の操作に困難をともなう場合等には適宜不活性有機溶剤を使用することは差し支えなく、これにはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、エチルエーテル、ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤、メタ

ノール、エタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル等のエステル溶媒等が例示される。用いる溶媒の量としては、特に限定されないが、経済性の点から用いる反応剤の総量の100重量部以下が好ましく用いられる。

【0060】本発明に使用される(b)成分、SiHシロキサンおよびヒドロシリル化触媒の添加方法については、3成分を一括して仕込む方法、SiHシロキサンに(b)成分とヒドロシリル化触媒とを添加する方法、SiHシロキサンおよびヒドロシリル化触媒に(b)成分を添加する方法、各成分を同時に添加する方法等が考えられるが、特に制限はない。ヒドロシリル基が反応後も残存するように反応させるためには、SiHシロキサンのSiH基が(b)成分の炭素-炭素二重結合に対し常に過剰に存在することが望ましいと考えられるので、SiHシロキサンに(b)成分を添加する方法が好ましい。

【0061】反応に用いる(b)成分とSiHシロキサンとの混合比は、(b)成分中の炭素-炭素二重結合の数に対してSiHシロキサン中のSiH基の数が過剰になるように設定すればよい。硬化剤として使用するときの硬化性の点から、得られる硬化剤の一分子中に平均で1個を超える数のSiH基が残存するように設定することが好ましく、さらに、得られる硬化物の強度が高くなるという点から、得られる硬化剤の一分子中に平均で2個以上の数のSiH基が残存するように設定することがより好ましい。

【0062】また、本発明の硬化剤は、反応後に未反応のポリシロキサンを蒸留、吸着、沈殿、抽出等の方法により除去する方法によっても得ることができる。反応の温度は0～200℃、好ましくは50～150℃がよい。反応温度が0℃より低いと触媒活性が充分でなくそのため反応速度が遅くなる。また、150℃より高くなると触媒が失活することが多い。

【0063】本発明の方法によって製造された硬化剤中には場合によってSiH基と遷移金属触媒が存在するために、保存期間中にSiH基同士あるいはSiH基と系中に混入した水などが徐々に反応することにより粘度の増大やゲル化を起こす可能性がある。これを避けるために、ヒドロシリル化反応を行なった後に触媒の失活を目的とした添加剤を添加してもよい。用いられる添加剤の例としては、トリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレートなどの1、2-ジエステル系化合物、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、ベンゾチアゾール、硫黄などの硫黄系化合物等が挙げられる。用いる添加剤の量としては特に限定されないが、貯蔵安定性と硬化剤の硬化性を両立させる点から反応に用いた触媒1モルに対して1～10²モルの範囲が好ましく、より好ましくは1～30モルの範囲である。あるいは、上記の問題を避けるために硬化剤よりヒドロシリル化触媒を除去してもよ

い。除去方法としては反応溶液をシリカ、シリカゲル、アルミナ、イオン交換樹脂等と攪拌処理、カラム処理する方法、又は中性ないし弱酸性の水溶液で水洗する方法等が例示される。

【0064】本発明の硬化性組成物において(A)成分と(B)成分の配合比は特に限定されないが、生成する硬化物物性が良好となるためには(A)成分中のヒドロシリル化可能な炭素-炭素二重結合の(B)成分中のSiH基に対する比が0.5~1.5であることが好ましい。

【0065】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、Pt($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$)₂(PPh_3)₂、Pt($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$)₂ Cl_2)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_n、Pt[(MeViSiO)₄]_m)、白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh_3)₄、Pt(PBu_3)₄)、白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄)(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体などが好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0066】また、白金化合物以外の触媒も併用することが可能であり、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh_3)₃、RhCl₃、Rh/A₁₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·2H₂O、NiCl₂、TiCl₄などが挙げられる。

【0067】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるために、SiH基1モルに対して、10⁻¹~10⁻⁸モルの範囲が好ましく、より好ましくは、10⁻²~10⁻⁶モルの範囲である。上記触媒には助触媒を併用す

ることが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレエートなどの1、2-ジエステル系化合物、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチルなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、10⁻¹~10³モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~50モルの範囲である。

【0068】本発明の硬化性組成物は各成分を混合して必要に応じて加熱し、硬化させれば発泡等の現象を伴うことなく深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。各成分の混合方法は作業上容易な方法を選択すれば良く、(A)、(B)成分のどちらかに混合して用いても、また、(A)、(B)成分の混合と同時に、または、混合終了後に添加しても良い。硬化物の作成は例えば各成分を適当な組み合わせで事前に混合した2液又はそれ以上の数の別々の混合物を使用直前に混合し、押出、または注入させる方法によっても行うことができる。混合方法としては、特に限定しないが、例えばハンドミキシング、電動ミキサー、スタティックミキサー、衝突混合等の、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂で通常使用されている方法などを用いることができる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0~200°Cで10秒~4時間、好ましくは30~150°Cで10秒~4時間硬化するのがよい。

【0069】本発明の硬化性組成物には、溶剤、充填剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、ポリジメチルシロキサン-ポリアルキレンオキシド系界面活性剤あるいは有機界面活性剤(ポリエチレンジコールアルキルフェニルエーテルなど)などの整泡剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0070】本発明の硬化性組成物は、各種成形材料、塗料、粉体塗料、吹付け材、保護コーティング材料、封止材、防水材、型取り用材料、注型ゴム材料、粘着剤、接着剤、制振材料、コンタクト接着剤、フィルム等に用いることができる。また、種々の熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂の改質剤として用いることができる。さらに、本発明の硬化性組成物は、電子・電気材料、土木・建築材料、自動車・航空機材料、光学材料、医療材料等の各分野に用いることができる。電子・電気材料の具体例としては、半導体実装用のリジッド配線板、フレキシブルプリント配線板、半導体実装用接着材料、フレキシブルプリント配線板用接着剤、半導体用封止樹脂、電気・電子部品周りの封止材、太陽電池用封止材、半導体用

絶縁膜、フレキシブルプリント回路保護用カバーレイフィルム、配線被覆用コーティング剤等に用いることができる。また、土木・建築材料の具体例としては、シリコン剤、制振・防震材料、塗料、接着剤、コーティング剤吹付剤、弹性壁材、床材、防水剤、構造用部材等である。また、自動車・航空機材料の具体例としては、密封剤、摺動部材、コーティング剤、アンダーボディーコート、構造用部材、接着剤、型取り用材料等である。光学材料としては光ファイバー用コア材及びクラッド材、プラスチックレンズの耐摩耗性コーティング剤である。医療材料としては、人工骨、歯科印象剤等に用いることができる。本発明の硬化性組成物の利用分野、用途は上述した分野に限られるものではない。

【0071】次に本発明の発泡性樹脂組成物について述べる。本発明の発泡性樹脂組成物は、(A) SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上有するオリゴエステル系化合物、(B) SiH基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、並びに、

(D) OH基含有化合物及び/又は発泡剤を含有してなる。ここにおける(A)成分、(B)成分及び(C)成分は上述したものと同様である。(D)成分として用いる発泡剤あるいはOH基を有する化合物については、それぞれ単独に用いても併用しても良い。

【0072】OH基を有する化合物の種類は特に限定されないが、アルコール類、カルボン酸類、水などが挙げられる。アルコールの例としては、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコールが挙げられ、カルボン酸の例としては、ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、アジピン酸、meso-1、2、3、4-テトラカルボン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。

【0073】発泡速度の調整のために2種類以上のOH化合物を併用することも可能である。併用する例としてはn-プロピルアルコールなどの一級アルコールとイソプロピルアルコールなどの二級アルコール、カルボン酸と一級アルコール、あるいはカルボン酸と水との組み合わせが挙げられる。

【0074】発泡剤は特に制限はなく、例えば通常、ポリウレタン、フェノール、ポリスチレン、ポリオレフィンなどの有機発泡体に用いられるものから選択して用いることが可能である。安定した発泡体を製造するには、揮発性化合物を発泡剤として予め組成物に添加し、発熱や減圧により発泡させる方法が好ましい。発泡剤が揮発性化合物の場合には、その沸点は100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、50℃以下が特に好ましい。

【0075】上記揮発性化合物の種類は特に限定されないが、作業性と安全性との面から、炭化水素、フロン類、エーテル類などの有機化合物、二酸化炭素、窒素、

空気などから選ばれる化合物を単独あるいは2種以上併用して用いることが好ましい。

【0076】炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペントン、ネオペンタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2、2-ジメチルブタン、2、3-ジメチルブタン、シクロペンタン、シクロブタン、シクロヘキサンなどが挙げられる。

【0077】フロン類としては、トリクロロフルオロメタン(R11)、ジクロロジフルオロメタン(R12)、クロロトリフルオロメタン(R13)、プロモトリフルオロメタン(R13B1)、テトラフルオロメタン(R14)、ジクロロフルオロメタン(R21)、クロロジフルオロメタン(R22)、トリフルオロメタン(R23)、ジフルオロメタン(R32)、フルオロメタン(R41)、テトラクロロジフルオロエタン(R112)、トリクロロトリフルオロエタン(R113)、ジクロロテトラフルオロエタン(R114)、ジブロモテトラフルオロエタン(R114B2)、クロロペンタフルオロエタン(R115)、ヘキサフルオロエタン(R116)、クロロトリフルオロエタン(R123)、テトラフルオロエタン(R134a)、ジクロロフルオロエタン(R141b)、クロロジフルオロエタン(R142b)、ジフルオロエタン(R152a)、オクタフルオロプロパン(R218)、ジクロロペンタフルオロプロパン(R225)、ヘキサフルオロプロパン(R236e a)、ペンタフルオロプロパン(R245f a)、オクタフルオロシクロブタン(RC318)、ヘキサフルオロブタン(R356mf fm)、ペンタフルオロブタン(R365mf c)、デカフルオロヘキサン(R4310mee)などが挙げられる。環境問題などを考慮すると、クロロフルオロカーボン(CFC)よりは、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、いわゆる代替フロンが好ましく、更にハイドロフルオロカーボン(HFC)を使用するのが特に好ましい。すなわち、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、オクタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ペンタフルオロプロパン、オクタフルオロシクロブタン、ヘキサフルオロブタン、ペンタフルオロブタンが特に優れている。

【0078】エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル、1,1-ジメチルプロピルメチルエーテル、メチルペンタフルオロエチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、メチル(トリフルオロメチル)テトラフルオロエチルエーテルなどが挙げられる。

【0079】また、他の発泡方法として、例えばNaHCO₃、(NH₄)₂CO₃、NH₄HCO₃、NH₂NO₂、Ca(N₃)₂、NaBH₄などの無機系発泡剤、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バリウムアゾジカルボキシレート、ジニトロソペルタメチレンテトラミン、パラトルエンスルホニルヒドラジッドなどの有機系発泡剤、イソシアネートと活性水素基含有化合物との反応による二酸化炭素の発生、機械的攪拌などを併用することも可能である。

【0080】(D)成分であるOH基含有化合物の配合割合は、目的とする発泡倍率、物性などにより適宜選択されるものであって特に限定はされないが、(B)成分中のSiH基のモル数xと、(A)成分の炭素-炭素二重結合のモル数yおよび(D)成分のOH基のモル数zの和との比率が、 $x : y + z = 30 : 1 \sim 1 : 30$ であることが好ましい。さらに好ましくは、 $x : y + z = 1 : 1 \sim 1 : 10$ である。比率が $x : y + z = 30 : 1$ を越えると架橋密度が低くなり、十分な機械的強度が得られず、 $x : y + z = 1 : 30$ 未満であると十分な発泡、硬化が起こらない。また、(A)成分の炭素-炭素二重結合のモル数yと(D)成分のOH基のモル数zとの比率には特に限定はなく、目的とする発泡倍率、物性などにより適宜選定することができるが、一般的には $y : z = 100 : 1 \sim 1 : 100$ が好ましく、 $y : z = 10 : 1 \sim 1 : 20$ がより好ましい。

【0081】(D)成分である発泡剤の配合割合は目的とする発泡倍率、物性などにより適宜選定することができるが、一般的には(A)～(C)成分の総量に対して5～50重量部が用いられ、10～30重量部が好ましく用いられる。配合割合が少ないと発泡倍率が低くなり、配合割合が多いと強度などの物性が低下する。

【0082】本発明の発泡性樹脂組成物には、溶剤、充填剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、ポリジメチルシロキサン-ポリアルキレンオキシド系界面活性剤あるいは有機界面活性剤(ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルなど)などの整泡剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0083】次に、本発明の発泡体製造方法について述べる。本発明の発泡性樹脂組成物の各成分を混合して反応させ、発泡硬化させることにより発泡体が製造される。発泡方法については特に限定されず各種の方法を用いることができる。例えば、(A)～(D)成分を混合して自然発泡させる方法あるいは加熱発泡させる方法、加圧下に(A)～(D)成分を混合した後、除圧発泡させる方法などが用いられる。

【0084】発泡体の成形方法も特に制限されず、押出し発泡法、連続発泡方法、注型成形方法、不連続成形方法、又は現場発泡施工方法など、ポリウレタンフォーム、フェノールフォーム、シリコーンフォーム等向けに開発されてきた方法を、本発明に適応しうるように適宜組み合わせ、又は一部変更して使用することができる。

【0085】この製造で用いられる混合成分の組合せは、相溶性、量比などにより任意に決めることができあり、例えば、(A)成分と(D)成分とヒドロシリル化触媒からなる混合成分1と(B)成分からなる混合成分2との組合せ；(A)成分とヒドロシリル化触媒からなる混合成分1と(D)成分からなる混合成分2との組合せ；(A)成分と(D)成分とヒドロシリル化触媒からなる混合成分1と(B)成分と(D)成分からなる混合成分2との組合せが例示される。また、量比、粘度の調整のため、3種以上の混合成分の組合せも可能である。

【0086】本発明の発泡体は、ポリウレタンフォームやフェノールフォーム、シリコーンフォームが使用されている用途で使用でき、防音、断熱、止水、気密、制振、保護、クッション、装飾などの用途に好適に利用できる。

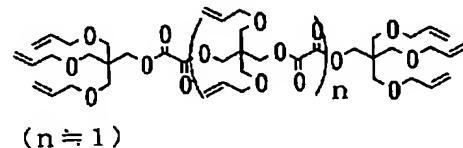
【0087】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 上部に3方コックを接続した冷却管、温度計、精留塔つきの留出管を接続した4ツロフラスコ内に、テレフタル酸ジメチル19.4g、ペンタエリスリートルトリアリルエーテル(ダイソー社製、ネオアリルP-30M)84.0gを入れ、チタンテトラブトキシド0.1gを添加した。3方コックよりフラスコを経て留出管へ窒素ガスを流しながら、攪拌下、室温から徐々に昇温した。生成するメタノールを留去しながら反応を進め、反応液を¹H-核磁気共鳴分析(以下、NMRと略す)によりテレフタル酸ジメチルのメチル基のピークが検出されなくなるまで反応させた。反応終了後、10torr以下の減圧度で、190℃に加熱して未反応のペンタエリスリートルトリアリルエーテルを留去し、粘稠な透明液体(A-1)を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を平均として有する化合物であると同定された。

【0088】

【化16】



【0089】(合成例2)合成例1と同様の手法で、テレフタル酸ジメチルの代わりにシウ酸ジメチル11.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-141194
(P2001-141194A)

(43)公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51)Int.Cl.⁷
F 17 C 11/00
C 01 B 3/00
H 01 M 8/04
// D 01 F 9/127

識別記号

F I
F 17 C 11/00
C 01 B 3/00
H 01 M 8/04
D 01 F 9/127

テマコード^{*}(参考)
C 3 E 072
A 4 G 040
J 4 L 037
5 H 027

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平11-329378

(22)出願日

平成11年11月19日 (1999.11.19)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 立石 浩史

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 五戸 康広

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

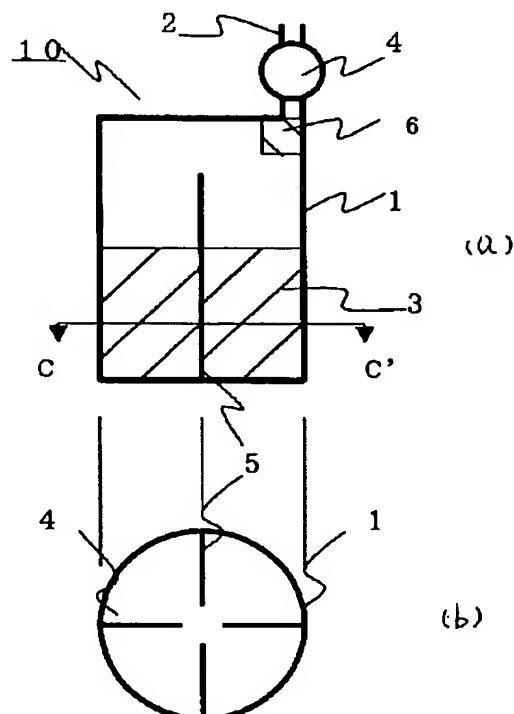
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素貯蔵容器、燃料電池および燃焼装置

(57)【要約】

【課題】 カーボン繊維を圧力容器に収納した水素貯蔵容器から放出される水素量を安定させる。

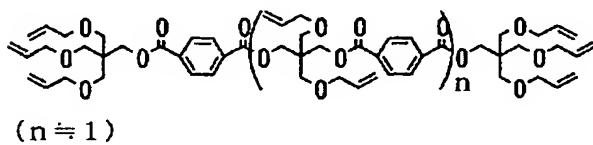
【解決手段】 水素貯蔵容器を構成する圧力容器10内に収納するカーボン繊維3の収納率を65%以下にすることで、カーボン繊維3から放出される水素量の急激な変化を、カーボン繊維3が収納されていない空間で緩和することができるため、圧力容器から供給する水素量の変化を小さくすることが可能になる。



8 g を使用した以外は、同様の操作を行い、粘稠な透明液体 (A-2) を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を平均として有する化合物であると同定された。

【0090】

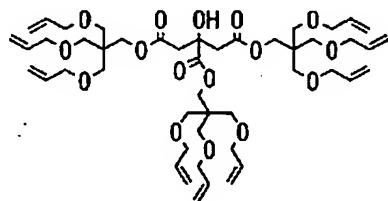
【化17】



【0091】(合成例3) 合成例1と同様の手法で、テレフタル酸ジメチルの代わりにクエン酸トリエチル2.5. 1 g を使用した以外は、同様の操作を行い、粘稠な透明液体 (A-3) を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を主として有する化合物であると同定された。

【0092】

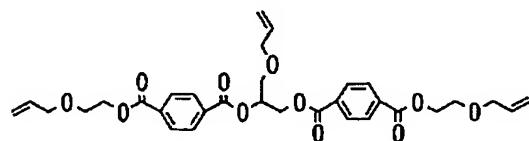
【化18】



【0093】(合成例4) 合成例1と同様の手法で、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルの代わりに3-アリルオキシ-1、2-プロパンジオール6.6 g および2- (アリルオキシ) エタノール15.0 g を使用した以外は、同様の操作を行い、粘稠な透明液体 (A-4) を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を平均として有する化合物であると同定された。

【0094】

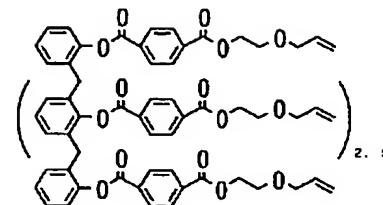
【化19】



【0095】(合成例5) 合成例4と同様の手法で、3-アリルオキシ-1、2-プロパンジオールの代わりに平均4.5核体の構造を有するノボラック型フェノール樹脂オリゴマー10.3 g を使用した以外は、同様の操作を行い、粘稠な透明液体 (A-5) を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を平均として有する化合物であると同定された。

【0096】

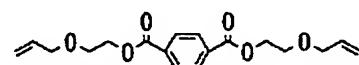
【化20】



【0097】(合成例6) 合成例1と同様の手法で、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルの代わりに2- (アリルオキシ) エタノール15.0 g を使用した以外は、同様の操作を行い、粘稠な透明液体 (A-6) を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を有する化合物であると同定された。

【0098】

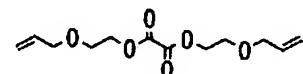
【化21】



【0099】(合成例7) 合成例2と同様の手法で、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルの代わりに2- (アリルオキシ) エタノール15.0 g を使用した以外は、同様の操作を行い、粘稠な透明液体 (A-7) を得た。生成物をNMRで分析したところ、下記の構造を有する化合物であると同定された。

【0100】

【化22】



【0101】以上のようにして得られたオリゴエステル化合物の構造および物性の特徴を表1にまとめた。

【0102】

【表1】

化合物	1分子中の二重結合数 (個/分子)	23℃での粘度 (Pa・s)	二重結合の含有量 (mol/g)
A-1	8	0.1	0.008
A-2	8	4	0.010
A-3	9	9	0.010
A-4	3	27	0.005
A-5	4.5	7	0.003
A-6	2	0.1	0.006
A-7	2	<0.1	0.008

【0103】(合成例8) 滴下ロート、上部に3方コックを接続した冷却管、温度計、メカニカルスターーラーを接続した4ツロフラスコ内に、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (信越化学社製、KF-9902) 60.1 g を入れ、3方コックより酸素/窒素混合ガス (酸素含有量1%) を流しながら40℃に加热した。白金-ビニルシロキサン触媒溶液 (デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X) 6.5 mg を入れ、滴下ロートよりビスフェノールAジアリルエーテル3

0.8 g を滴下し、その後末端がアリル基およびメチル基で置換されたポリエチレンオキシド重合体（日本油脂社製、PKA-5007）8.1 g を滴下した。そのまま40℃で1時間攪拌し、安定剤としてベンゾチアゾールを添加し、やや粘稠な透明液体を得た。得られた液体を60℃で減圧し、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを留去し、粘稠な透明液体（B-1）を得た。

【0104】（合成例9）滴下ロート、上部に3方コックを接続した冷却管、温度計、メカニカルスターラーを接続した4ツロフラスコ内に、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン（信越化学社製、KF-9902）60.1 g を入れ、3方コックより酸素／窒素混合ガス（酸素含有量1%）を流しながら40℃に加熱した。白金-ビニルシロキサン触媒溶液（デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X）6.5 mg を入れ、滴下ロートよりジアリルフタレート30.8 g を滴下した。そのまま40℃で1時間攪拌し、安定剤としてベンゾチアゾールを添加し、やや粘稠な透明液体を得た。得られた液体を60℃で減圧し、未反応の1, 3, 5, 7

-テトラメチルシクロテトラシロキサンを留去し、粘稠な透明液体（B-2）を得た。

【0105】（実施例1）合成例1で合成した（A-1）12.4 g と合成例7で合成した（B-1）18.7 g および白金-ビニルシロキサン触媒溶液（デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X）mg を混合して20秒間激しく攪拌した。混合物は発熱しながら硬化し、硬質の硬化物が得られた。硬化物のTgを測定したところ、76℃であった。

【0106】（実施例2～8、比較例1～3）実施例1にならって、第2表に示す配合で、硬化物および発泡体を作製した。表2中、
D4H: 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン（信越化学社製、KF-9902）
ヒドロシリル化触媒：白金-ビニルシロキサン触媒溶液（デグサジャパン社製、PTVTS-3.0X）
発泡剤：HFC245fa

【0107】

【表2】

化合物	単位	実施例								比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
A-1	g	12.4	—	—	—	—	12.4	12.4	12.4	—	—	—
A-2	g	—	10.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-3	g	—	—	10.1	—	—	—	—	—	—	—	—
A-4	g	—	—	—	19.9	—	—	—	—	—	—	—
A-5	g	—	—	—	—	33.5	—	—	—	—	—	—
A-6	g	—	—	—	—	—	—	—	—	16.7	—	16.7
A-7	g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.9	—
B-1	g	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	—	—	18.7	18.7	18.7	18.7
B-2	g	—	—	—	—	—	12.1	—	—	—	—	—
D4H	g	—	—	—	—	—	—	6.0	—	—	—	—
白金触媒	mg	46	46	46	46	46	46	12	46	46	46	46
発泡剤	g	—	—	—	—	—	—	—	5.6	—	—	6.4
硬化物のTg	℃	76	70	77	45	47	60	80	—	<20	<20	—
発泡体強度	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	x

【0108】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物によれば、硬化前の粘度が低いことによって硬化物を容易に成型すること

ができる上に、Tgが高く、強度の強い硬化物が得られる。